

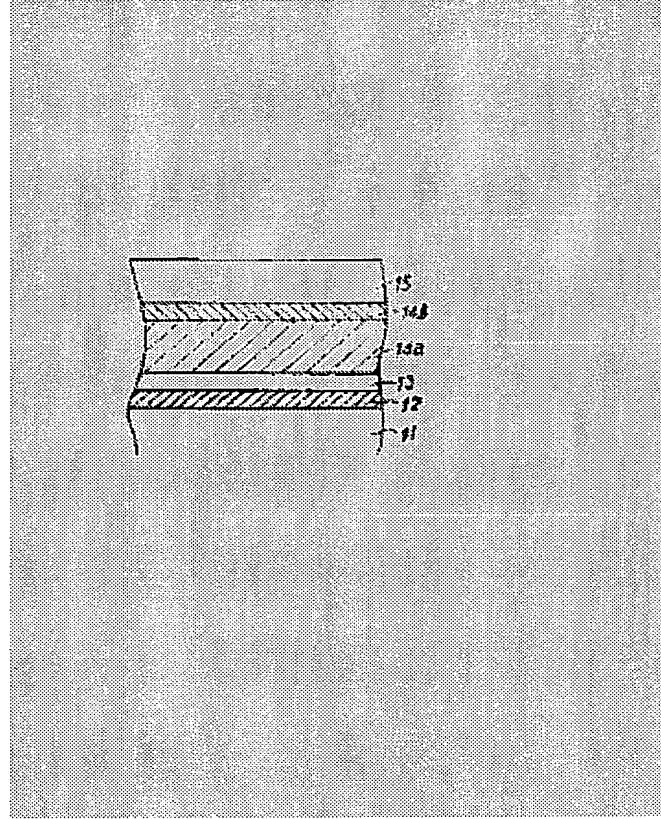
MULTI-LAYERED ANTIREFLECTION FILM

Patent number: JP63131101
Publication date: 1988-06-03
Inventor: MATSUNO YOSHIHIRO; KUSANO EIJI; ENJOJI KATSUHISA
Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Classification:
- international: G02B1/10; G02B1/11; G02B1/10; (IPC1-7): G02B1/10
- european:
Application number: JP19860278179 19861121
Priority number(s): JP19860278179 19861121

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63131101

PURPOSE: To increase the speed of film formation by forming at least either of high refractive index film layers of two layers having different refractive indices by reactive sputtering. **CONSTITUTION:** The 1st high refractive index film 12, the 1st low refractive index film 13, the 2nd high refractive index film consisting of the 1st film-like body 14a and 2nd film-like 14b and the 2nd low refractive index film 15 are successively formed on a transparent substrate 11 consisting of glass, etc., and having a large area. The film 14a is formed by using the reactive sputtering to 1.9-2.2 refractive index and the film 14b is formed by the same method to 2.2-2.5 refractive index. The use of Ta₂O₅, ZrO₂ and In₂O₃ for the film 14a and the use of TiO₂ for the film 14b are preferable. The forming speed of the films is increased by forming the film 14a consisting of the material having the higher sputtering rate to the larger thickness and the film 14b consisting of the material having the lower sputtering rate to the smaller thickness in the above-mentioned manner. In addition, the films having the larger area are formed uniformly at the lower cost.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-131101

⑬ Int. Cl.⁴
G 02 B 1/10

識別記号

厅内整理番号
A-8106-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 多層反射防止膜

⑯ 特願 昭61-278179

⑰ 出願 昭61(1986)11月21日

⑱ 発明者 松野 好洋 茨城県筑波郡谷田部町春日3-3-6 筑波寮
⑲ 発明者 草野 英二 茨城県新治郡桜村梅園2-2-32
⑳ 発明者 円城寺 勝久 茨城県新治郡桜村梅園2-14-1
㉑ 出願人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地
㉒ 代理人 弁理士 土屋 勝

明細書

1. 発明の名称

多層反射防止膜

2. 特許請求の範囲

1、透明基板の裏面での光の反射を減少させるためにこの透明基板上に形成される反射防止膜であって、第1の高屈折率膜、第1の低屈折率膜、第2の高屈折率膜及び第2の低屈折率膜から多層に構成され、これらの膜が透明基板上にこの透明基板から遠ざかる方向に向って上記記載の順序で順次積層された多層反射防止膜において、

上記第1及び第2の高屈折率膜のうちの少くとも一方が、反応性スパッタリングを用いて形成された高屈折率の第1の膜状体と、この第1の膜状体よりも更に屈折率の高い第2の膜状体とを積層することにより構成されていることを特徴とする多層反射防止膜。

2、上記第1の膜状体の屈折率が1.9~2.2で

あり、上記第2の膜状体の屈折率が2.2~2.5である特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

3、上記第1及び第2の低屈折率膜の屈折率がいずれも1.44~1.50である特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

4、上記第1の低屈折率膜の屈折率が1.50~1.65であり、上記第2の低屈折率膜の屈折率が1.44~1.50である特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

5、上記第2の高屈折率膜のみが上記第1の膜状体及び第2の膜状体を積層することにより構成されている特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

6、上記第1の高屈折率膜の屈折率が1.9~2.2である特許請求の範囲第5項記載の多層反射防止膜。

7、上記第1の高屈折率膜の屈折率が2.2~2.5である特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

8、上記第1の膜状体として、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、

In_2O_3 、 SnO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Sb_2O_3 、 Nd_2O_3 の単体のいずれか、またはこれらの混合物を用いると共に、上記第2の膜状体として、 TiO_2 を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多層反射防止膜。

9、上記第1の低屈折率膜として、 SiO_2 、 Al_2O_3 の単体のいずれか、またはこれらの混合物、若しくはこれらの一方又は両方を主成分とする物質を用いることを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項記載の多層反射防止膜。

10、上記第2の低屈折率膜として、 SiO_2 、または SiO_2 と Al_2O_3 との混合物、若しくは SiO_2 を主成分とする物質を用いることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の多層反射防止膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、透明基板の表面での光の反射を減少させるためにこの透明基板上に形成される多層構造の反射防止膜に関するものであって、テレビ受

は、フレヤーやゴーストといった現象を無くし、像のコントラストを向上させて鮮鋭度を増すために、レンズ等のガラス基板の表面にコーティング材と称する透明材料から成る反射防止膜が被着形成されている。なお上記反射防止膜は、周知のように、ガラス基板などの透明基板の表面での光の反射を減少させて、透過率を増加させるものである。

このような反射防止膜は、上述の如きレンズ等の小面積のもののみならず、大面積のものにも形成されており、例えば、テレビ受像機などに用いられるブラウン管のフェース面や、このフェース面の前方に配置される防煙ガラス板の表面にも、上記反射防止膜が形成されている。

従来より一般に用いられている反射防止膜としては、単層、2層及び3層構造のものがある。このうち構造が最も簡単な単層反射防止膜は、单一波長に対してのみ反射防止効果がある。しかし、通常用いられるガラス基板は屈折率 $n_g = 1.52$ 程度ということから、反射率を零にする透明材料、

像機などに用いられるブラウン管のフェース面や、このフェース面の前方に配置される反射防止板に適用するのに最適なものである。

(発明の概要)

本発明は、透明基板上にこの透明基板から遠ざかる方向に向って第1の高屈折率膜、第1の低屈折率膜、第2の高屈折率膜及び第2の低屈折率膜が順次積層された多層反射防止膜において、

上記第1及び第2の高屈折率膜のうちの少くとも一方を、反応性スパッタリングを用いて形成された高屈折率の第1の膜状体と、この第1の膜状体よりも更に屈折率の高い第2の膜状体とを積層することにより構成することによって、高スループット及び高均一性、更に低コストで以って分光反射率特性に優れた大面積の多層反射防止膜を提供することができるようとしたものである。

(従来の技術)

一般に、カメラや双眼鏡等の光学機器において

即ち反射光の振幅条件である屈折率 $n_r = \sqrt{n_g} = 1.23$ を満たす低屈折率膜が無い為、残留反射が生ずる。

2層反射防止膜は、ガラス基板と低屈折率膜との間に高屈折率膜を介在させた構造のものである。この2層反射防止膜によれば、高屈折率膜の介在によりガラス基板の見かけ上の屈折率を大きくとれるので、低屈折率膜の材料の選択範囲が拡がって上記残留反射が解消される。しかし、この2層反射防止膜の場合、反射防止の効果は单一波長及びその近傍の狭い波長領域に限定される。

3層反射防止膜は、反射防止の波長領域を拡げる上で有効である。即ち、2層構造の場合の高屈折率膜とガラス基板との間に中間の屈折率を有する膜を介在させた構造とすることにより、2波長及びその中間波長領域において反射率を零かまたは極めて小さくすることができる。また、この様な3層構造とする場合、所望する反射防止効果を得る上で、それぞれの膜を構成する各透明材料の屈折率及び膜厚をある程度拡い範囲でとれる為、

設計上の自由度を向上させることができる。

ここで、2層若しくはそれ以上の多層構造とする場合、各透明材料の屈折率及び膜厚の設定は、系統立てられた手法が確立されていないので、一般的には反射光をベクトル的に取り扱うベクトル法、あるいは複雑なマトリクス法等に基づき反射光の位相条件及び振幅条件を所望の如く満たすよう試行錯誤的に行われている。

ところで、可視光の波長領域（波長：400～700μm）に対する反射防止効果は3層構造のものでは十分得ることができない。この要求を満たす為に、3層構造の中屈折率膜を更に高屈折率膜と低屈折率膜（ガラス基板側からの順番で）で置換した4層構造のものが開発されている。この場合も、各透明材料の屈折率及び膜厚の設定は、勿論上述した如きベクトル法等に基づき試行錯誤的に行われるが、所望す分光反射率特性を得るのに、一般にはガラス基板側の高屈折率膜と低屈折率膜は薄目に、またその上の高屈折率膜と低屈折率膜は厚目に構成される。

膜厚1320ÅのZrO₂から成る第2の高屈折率膜、また15は膜厚940ÅのMgF₂から成る第2の低屈折率膜である。

第5図のaは、上記の如く構成された第3図に示す従来例の分光反射率特性を示したものである。同図より明らかな様に、この従来例の場合、斜線領域で示されるMIL規格を十分満たし、また可視光のほぼ全波長領域に渡って優れた特徴を有している。

ここにおいて、第1及び第2の高屈折率膜12、14の材料としては、上記ZrO₂の他、Ta₂O₅（酸化タンタル；n=2.15）、Pr₂O₃（酸化プラセオジム；n=2.20）、TiO₂（酸化チタン；n=2.35）等の真空蒸着または反応性直流スパッタリングに好適な透明材料を用いることができる。

次に、第4図は本発明の参考例における4層反射防止膜を示すものであって、この場合、ガラス基板として大面積の基板を用い、高屈折率膜及び低屈折率膜をそれぞれ反応性直流スパッタリングを用いて形成している。

このようない層構造とすることにより膜の境界面が多くなって光の干渉が強まる為、可視光全域に渡ってほぼ良好な反射防止効果を得ることができる。またこの4層反射防止膜によれば、設計の自由度を更に大きくとることができる。

次に、第3図～第5図により、従来の4層反射防止膜及び本発明の参考例における4層反射防止膜の構成及び分光反射率特性について説明する。

まず第3図は、従来の4層反射防止膜を示すものであって、この場合、代表的な低屈折率膜材料であるMgF₂（フッ化マグネシウム；n=1.38）が用いられている。なおMgF₂は、その特性上、その形成方法が一般的に真空蒸着法に限定されるから、実用上の観点から、反射防止膜が形成されるガラス基板も小面積のものに限定されるという問題点がある。

図中、11はガラス基板（n=1.52）、12は膜厚140ÅのZrO₂（酸化ジルコニウム；n=2.13）から成る第1の高屈折率膜、13は膜厚310ÅのMgF₂から成る第1の低屈折率膜、14は

なお、反応性直流スパッタリングに好適な低屈折率膜の材料の代表的なものとしては、SiO₂（酸化シリコン；n=1.455）が挙げられるが、このSiO₂の屈折率はn=1.455で低屈折率膜としては比較的大きい為、高屈折率膜の材料としては組み合せの都合上、n=2.3～2.5のものを用いる必要がある。この為、この参考例では、上記範囲の屈折率を有し且つ反応性直流スパッタリングに好適な透明材料であるTiO₂（酸化チタン；n=2.35）を用いて4層反射防止膜を形成している。

第4図において、11はガラス基板、12、13は膜厚110ÅのTiO₂から成る第1の高屈折率膜及び膜厚360ÅのSiO₂から成る第1の低屈折率膜であり、また14、15は膜厚1120ÅのTiO₂から成る第2の高屈折率膜及び膜厚900ÅのSiO₂から成る第2の低屈折率膜である。

この大面積化された第4図に示す参考例の場合、分光反射率特性は第5図のbで示す如く、第3図に示す上述の従来例に匹敵する優れたものであって、この場合にもMIL規格を十分満たしている。

ここで、第1及び第2の低屈折率膜13、15としては、上記SiO₂単体の他、反応性直流スパッタリングに好適なSiO₂を主成分とする透明材料を用いることができ、また第1及び第2の高屈折率膜12、14としては、上記TiO₂単体の他、同様のスパッタリングに適したTiO₂を主成分と透明材料を適宜用いることができる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、第3図に示す上述の従来例では、低屈折率膜にMgF₂を用いているので、この低屈折率膜を形成するのに一般的に真空蒸着法に依存せざるを得ず、この為反射防止膜の大面積化が困難なくて、その適用範囲がレンズ等の小面積のものに制限されるという問題があった。

また、第4図に示す上述の参考例の場合は、反応性直流スパッタリング法を用いている為に大面積化が困難で、寸法の大きいガラス基板（例えば、ブラウン管の前方に配置する反射防止板）への適用ができるものの、製作時の技術的な制約からMgF₂

なお、第6図にその分光反射率特性を示す上述の別の参考例の場合には、第1及び第2の高屈折率膜12、14として用いるTa₂O₅の膜厚を各々140Å、及び1130Åと共に、第1及び第2の低屈折率膜13、15として用いるSiO₂の膜厚を各々270Å、及び850Åとして構成している。

本発明は、上述した問題に鑑みてなされたもので、実用上の観点からも大面積の透明基板に適用できると共に、均一に且つ効率良く高屈折率膜及び低屈折率膜を形成し得る多層反射防止膜を提供することを目的とする。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、ガラス基板、合成樹脂基板などの透明基板の表面での光の反射を減少させるためにこの透明基板上に形成される反射防止膜であって、第1の高屈折率膜、第1の低屈折率膜、第2の高屈折率膜及び第2の低屈折率膜から多層に構成され、これらの膜が透明基板上にこの透明基板から

を使用していないので、これに起因した問題が生ずる。

即ち、SiO₂の屈折率はn=1.455で低屈折率膜としては比較的大きい為、高屈折率膜の材料として比較的屈折率の高いTiO₂を用いる必要があるが、TiO₂は反応性直流スパッタリングレートが小さいので、第2の高屈折率膜14を特に厚く形成する必要があることもあって生産性が極めて低くなり、この為にコスト高になるという問題があった。

なお高屈折率膜の材料としてTiO₂以外にZrO₂、Ta₂O₅、Pr₂O₅等を用いることも考えられるが、これらZrO₂、Ta₂O₅、Pr₂O₅は屈折率が2.2以下であるから、第4図に示す4層反射防止膜において、高屈折率膜12、14として例えばTa₂O₅を用いた本発明の別の参考例の場合には、その分光反射率特性は第6図の様になる。そしてこの場合、同図より明らかなように、MIL規格に対し殆んど余裕がないかまたはこれを満たし得ない波長領域（図示のC）が生じて、その分光反射率特性が悪くなる。

遠ざかる方向に向って上記記載の順序で順次形成された多層反射防止膜において、上記第1及び第2の高屈折率膜のうちの少くとも一方が、反応性スパッタリングを用いて形成された高屈折率の第1の膜状体と、この第1の膜状体よりも更に屈折率の高い第2の膜状体とを積層することにより構成されていることを特徴とする多層反射防止膜に係るものである。

以上のように構成された本発明によれば、少くとも1つの高屈折率膜を構成する第1及び第2の膜状体のうちの比較的屈折率の低い方の第1の膜状体を反応性スパッタリングを用いて形成するようにしたので、スパッタリングレートを高くすることが可能であり、この為にスループットを向上させることができる。また上記反応性スパッタリングで形成した第1の膜状体の他にこれよりも更に屈折率の高い第2の膜状体を上記少くとも1つの高屈折率膜に具備させたので、優れた分光反射率特性を得ることができる。

なお本発明においては、第1及び第2の高屈折

半膜のうちの一方が他方に較べて充分厚く構成され、また上記一方の高屈折率膜のみが第1及び第2の膜状体から成り、またこの第1の膜状体が上記第2の膜状体に較べて充分厚く構成され、しかも第1及び第2の低屈折率膜のうちの上記一方の高屈折率膜のすぐ外側に存在する低屈折率膜が他方の低屈折率膜に較べて充分厚く構成されているのが好ましい。そしてこの様に構成することによって、より一層スループットを向上させることができ、またより一層優れた分光反射率特性を得ることができる。

また上記第1の膜状体を形成するための反応性スパッタリングとしては、特に上記第1の膜状体をTa₂O₅の単体又はこれを主成分とする物質を用いる場合には、スパッタリングレートを高くし得る反応性直流スパッタリングを用いるのが好ましい。

(実施例)

以下、第1図及び第2図により、本発明の一実

施例を詳細に説明する。

第1図において、11は大面積のガラス基板($n = 1.52$)から成る透明基板、12、13は膜厚75ÅのTiO₂($n = 2.35$)から成る第1の高屈折率膜及び膜厚395ÅのSiO₂($n = 1.455$)から成る第1の低屈折率膜であり、これらの膜12、13はガラス基板11の見かけの屈折率を変化させる働きをする。また、14aは膜厚1015ÅのTa₂O₅($n = 2.15$)から成る第1の膜状体、14bは膜厚180ÅのTiO₂から成る第2の膜状体であって、これら第1及び第2の膜状体14a、14bによって第2の高屈折率膜が構成されている。更に15は960ÅのSiO₂から成る第2の低屈折率膜である。

この5層反射防止膜において、上記膜12、13、14a、14b、15を構成する透明材料は、可視光の波長領域で反射率を零もしくは極めて小さくする為に、反射光の位相条件及び振幅条件を所望する如く満たすよう材料選択されると共に、膜厚が各々設定されている。

また上記5層反射防止膜の製造に際しては、反応性マグネットロンスパッタリング法を用いて、85%Ar-15%O₂の混合ガスを雰囲気ガスとして圧力 5×10^{-3} Torrの条件下で反応性直流スパッタリングを行うようにしている。

このSiO₂-TiO₂-Ta₂O₅系の5層膜中で膜厚が厚くて最もスパッタリング時間が必要とする第2の高屈折率膜中の第1の膜状体14aはTa₂O₅から成っているが、このTa₂O₅のスパッタリングレートが大きい為にTa₂O₅のスパッタリングに要する時間は約5分程度で済む。一方、第2の高屈折率膜全体をTiO₂で構成した場合(SiO₂-TiO₂系の構成となり、第4図に示す前述の参考例と同一となる)には、前述の如くTiO₂のスパッタリングレートが低い為、本実施例と同一の製造条件により形成しても、第2の高屈折率膜TiO₂のスパッタリングに要する時間は約27分となる。

このように、本実施例によれば、スパッタリングレートの高いTa₂O₅から成る第1の膜状体14aを厚目にすると共にスパッタリングレートの低

いTiO₂から成る第2の膜状体14bを薄目にして第2の高屈折率膜を構成しているので、それぞれの膜12、13、14a、14b、15を流れ作業で形成することができるインライン型スパッタリング装置でこの5層反射防止膜を製造する場合、これら5つの膜全体の形成スピードを、第4図に示すSiO₂-TiO₂系の4層反射防止膜の4つの膜12、13、14、15の全体の形成スピードに比べて、ほぼ5倍以上にすることができる。

第2図は、上述した本実施例のSiO₂-TiO₂-Ta₂O₅系の5層反射防止膜の分光反射率特性を示したものである。同図より明らかなように、本実施例における5層反射防止膜は斜線領域で示されるMIL規格を十分満たしており、また可視光のほぼ全波長領域に渡り優れた特性を有している。

なお、上記実施例において、MIL規格を満たす分光反射率特性を得るのに、TiO₂から成る第1の高屈折率膜12が 75 ± 10 Å、SiO₂から成る第1の低屈折率膜13が 395 ± 20 Å、Ta₂O₅から成る第2の高屈折率膜の第1の膜状体14a

が 1.015 ± 1.0 Å、 TiO_2 から成る第2の高屈折率膜の第2の膜状体14bが 1.80 ± 1.0 Å、更に第2の低屈折率膜 SiO_2 15が 9.60 ± 2.0 Åの範囲となるように各膜厚を拡げることができるが、本発明が上記範囲に必ずしも限定されるものではないことは云う迄もない。

また、 Ta_2O_5 から成る第2の高屈折率膜の第1の膜状体14aと TiO_2 から成る第2の高屈折率膜の第2の膜状体14bとを上下逆にしてもほぼ同様の効果を得ることができたが、上述の実施例の場合のように、 TiO_2 から成るより高屈折率の第2の膜状体14bが第2の低屈折率膜15側である方がより優れた分光反射率特性となることが判明した。

また膜12、13の組と、膜14a、14b、15の組とを上下逆にしてもほぼ同様の効果を得ることができたが、上述の実施例の場合のように、膜12、13の組がガラス基板11側である方がより優れた分光反射率特性となることが判明した。

更にまた、第1の高屈折率膜12として TiO_2 を

用いたが、屈折率が2.2～2.5の他の透明材料、あるいは Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 In_2O_3 （酸化インジウム； $n = 2.00$ ）、 SnO_2 （酸化スズ； $n = 2.00$ ）、 Pr_2O_3 、 Sb_2O_3 （酸化アンチモン； $n = 1.95$ ）、 Nd_2O_3 （酸化ネオジム； $n = 1.90$ ）等の単体またはこれらの混合物で屈折率が好ましくは1.9～2.2の範囲の透明材料を用いることができる。またその膜厚は選択される材料により適宜設定することができる。

また、第2の高屈折率膜の第1の膜状体14aとしては、上記 Ta_2O_5 の他、 ZrO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Pr_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Nd_2O_3 等の単体またはこれらの混合物でその屈折率が好ましくは1.9～2.2の範囲にあり且つ第2の高屈折率膜の第2の膜状体14bよりもスパッタリングレートの高い透明材料を用いることができる。更に、第2の高屈折率膜の第2の膜状体14bとしては、上記 TiO_2 の他、その屈折率が好ましくは2.2～2.5の他の透明材料を用いることができる。この場合、第1及び第2の膜状体14a、14bの何れの膜厚も、上記

第1の高屈折率膜12の場合と同様に、選択される材料により適宜設定することができる。

また更に、第1の低屈折率膜13としては、上記 SiO_2 の他、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム； $n = 1.64$ ）の単体、またはこれらの混合物、若しくはこれらの方又は両方を主成分とする透明材料でその屈折率が好ましくは1.44～1.65の範囲のものを用いることができる。また第2の低屈折率膜15としては、 SiO_2 の単体の他、 SiO_2 と Al_2O_3 との混合物、あるいは SiO_2 を主成分とする透明材料でその屈折率が好ましくは1.44～1.50の範囲のものを適宜選択して用いることができる。

〔発明の効果〕

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、分光反射率特性に優れた大面積の多層反射防止膜を、高スループット及び高均一性、更に低コストで以って提供でき、従って極めて実用的である。

4. 図面の簡単な説明

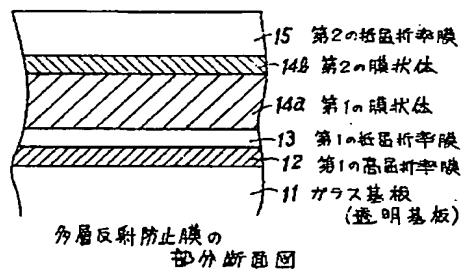
第1図は本発明の一実施例における多層反射防止膜を示す一部分の断面図、第2図は第1図に示す多層反射防止膜の分光反射率特性図、第3図は従来例の多層反射防止膜を示す一部分の断面図、第4図は本発明の参考例における多層反射防止膜を示す一部分の断面図、第5図は第3図に示す従来例及び第4図に示す参考例の分光反射率特性図、また第6図は本発明の別の参考例における SiO_2 ～ Ta_2O_5 系の多層反射防止膜の分光反射率特性図である。

なお図面に用いた符号において、

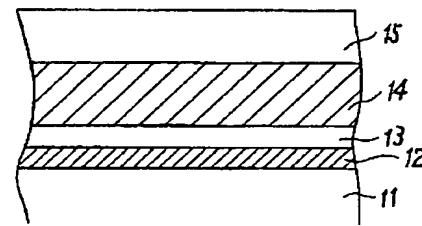
- 1 1ガラス基板（透明基板）
- 1 2第1の高屈折率膜
- 1 3第1の低屈折率膜
- 1 4 a第1の膜状体
- 1 4 b第2の膜状体
- 1 5第2の低屈折率膜

である。

代理人 土屋勝

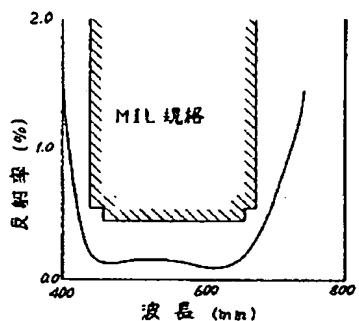


第1図



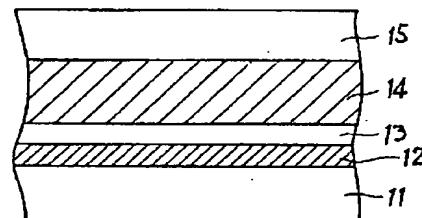
多層反射防止膜の部分断面図

第3図



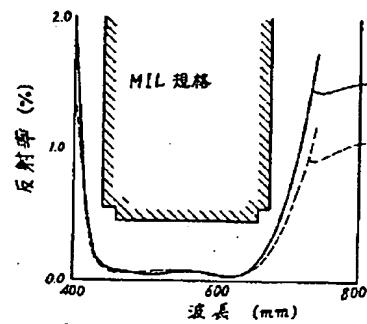
多層反射防止膜の
分光反射率特性

第2図



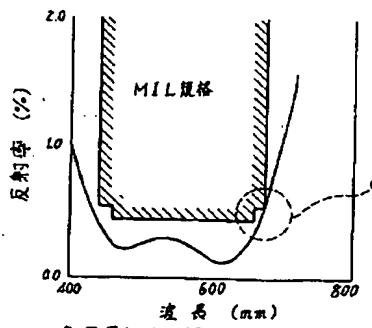
多層反射防止膜の部分断面図

第4図



多層反射防止膜の分光反射率特性

第5図



多層反射防止膜の分光反射率特性

第6図